

MENU

SEARCH

INDEX

DETAIL

JAPANESE

1 / 1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-342038

(43)Date of publication of application : 11.12.2001

(51)Int.Cl.

C03C 10/14

C03C 4/10

C03C 10/12

G02B 6/00

G02B 6/10

(21)Application number : 2000-231859

(71)Applicant : NIPPON ELECTRIC GLASS CO
LTD

(22)Date of filing : 31.07.2000

(72)Inventor : MATANO TAKAHIRO
SAKAMOTO AKIHIKO

(30)Priority

Priority number : 2000091428

Priority date : 29.03.2000

Priority country : JP

(54) CRYSTALLIZED GLASS

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a crystallized glass that has a negative thermal expansion coefficient essential to the temperature compensation technology, low hysteresis of thermal expansion and is producible a low cost.

SOLUTION: A main crystal, crystallinity, particle size of the crystalline of the crystallized glass are a β -quartz solid solution or a β -eucryptite solid solution, ≥ 70 mass %, ≤ 0.5 μm , respectively. There is substantially no space or crack in a grain boundary. The thermal expansion coefficient at -40 to $+100^\circ\text{C}$ is larger than $-10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ in a negative quantity. The hysteresis of the thermal expansion in the above temperature range is ≤ 10 ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

2001

-342038

(書誌+要約+請求の範囲)

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
 (12)【公報種別】公開特許公報(A)
 (11)【公開番号】特開2001-342038(P2001-3
 (43)【公開日】平成13年12月11日(2001. 12. 11)
 (54)【発明の名称】結晶化ガラス
 (51)【国際特許分類第7版】

C03C 10/14
 4/10
 10/12
 G02B 6/00 346
 6/10

【FI】

C03C 10/14
 4/10
 10/12
 G02B 6/00 346
 6/10 C

【審査請求】未請求**【請求項の数】5****【出願形態】OL****【全頁数】9**

(21)【出願番号】特願2000-231859(P2000-231859)
 (22)【出願日】平成12年7月31日(2000. 7. 31)
 (31)【優先権主張番号】特願2000-91428(P2000-91428)
 (32)【優先日】平成12年3月29日(2000. 3. 29)
 (33)【優先権主張国】日本(JP)

(71)【出願人】**【識別番号】000232243****【氏名又は名称】日本電気硝子株式会社****【住所又は居所】滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号****(72)【発明者】****【氏名】俣野 高宏****【住所又は居所】滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内****(72)【発明者】****【氏名】坂本 明彦****【住所又は居所】滋賀県大津市晴嵐2丁目7番1号 日本電気硝子株式会社内****【テーマコード(参考)】**

2H038
 2H050
 4G062

【Fターム(参考)】

2H038 AA35 CA52
 2H050 AC82 AC84 AC90
 4G062 AA11 DA06 DA07 DB04 DC01 DD01 DD02 DD03 DE01 DF01 EA03 EB01 EC01 ED01 EE01 EF01 EG01 FA01 FE

(57)【要約】

【目的】温度補償技術に必要な負の熱膨張係数を有し、しかも熱膨張のヒステリシスが小さく、低コストで生産が可能な結晶化ガラスを提供することを目的とする。

【構成】 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、結晶化度が70質量%以上、結晶粒径が0.5 μm 以下であり、結晶粒界に実質的に空隙や亀裂が存在せず、 $-40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ よりも負に大きく、かつ、この温度範囲における熱膨張のヒステリシスが10ppm以下である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、結晶化度が70質量%以上、結晶粒径が0.5 μm 以下であり、結晶粒界に実質的に空隙や亀裂が存在せず、 $-40^{\circ}\text{C}\sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における熱膨張係数が $-10\times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ よりも負に大きく、かつ、この温度範囲における熱膨張のヒステリシスが10ppm以下であることを特徴とする結晶化ガラス。

【請求項2】質量%で、 SiO_2 60～72%、 Al_2O_3 18～26%、 Li_2O 3.8～6.5%、 ZrO_2 1.5～4.1%、 P_2O_5 0～4.5%を含有することを特徴とする請求項1記載の結晶化ガラス。

【請求項3】波長400～1700nmにおける、厚さ3mmでの光線透過率が20%以上であることを特徴とする請求項1、2記載の結晶化ガラス。

【請求項4】光路長の温度依存性 dS/dT が、 $5\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする請求項1～3記載の結晶化ガラス。

【請求項5】請求項1～4記載の結晶化ガラスを構成部材の一部に含むことを特徴とする、光学デバイス。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、主結晶として、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出した結晶化ガラスに関し、特に光通信デバイスに用いられる温度補償用部材として適した結晶化ガラスに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より、主結晶として、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出し、熱膨張係数がゼロに近い結晶化ガラスは公知であり、ストーブ用窓ガラスや建築用防火ガラスを始めとして各種の用途に用いられている。

【0003】ところで近年、光通信技術の発達に伴い、光ファイバを用いたネットワークが急速に整備されつつある。このネットワークの中では、複数の波長の光を一括して伝送する波長多重技術が用いられるようになり、波長フィルタやカプラ、導波路等が重要なデバイスになりつつある。

【0004】この種の光通信デバイスの中には、温度によって特性が変化し、屋外での使用に支障を来すものがあるため、そのような光通信デバイスの特性を温度変化によらずに一定に保つ技術、いわゆる温度補償技術が必要とされている。

【0005】温度補償を必要とする光通信デバイスの代表的なものとして、ファイバブラッググレーティング(以下、FBGという)がある。FBGは、光ファイバのコア内に格子状に屈折率変化を持たせた部分、いわゆるグレーティング部分を形成したデバイスであり、下記の数1の式に示した関係に従って、特定の波長の光を反射する特徴を有している。このため、波長の異なる光信号が1本の光ファイバを介して多重伝送される、波長分割多重伝送方式の光通信システムにおける重要な光通信デバイスとして注目を浴びている。

【0006】

【数1】

$$\lambda = 2 n \Lambda$$

【0007】ここで、 λ は反射波長、 n はコアの実効屈折率、 Λ は格子状に屈折率に変化を設けた部分の格子間隔を表す。

【0008】しかしながら、このようなFBGは、その周囲温度が変化すると反射波長が変動するという問題がある。反射波長の温度依存性は数1の式を温度 T で微分して得られる下記の数2の式で示される。

【0009】

【数2】

$$\begin{aligned} \partial \lambda / \partial T &= 2 \{ (\partial n / \partial T) \Lambda + n (\partial \Lambda / \partial T) \} \\ &= 2 \Lambda \{ (\partial n / \partial T) + n (\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda \} \end{aligned}$$

【0010】この数2の式の右辺第2項の $(\partial \Lambda / \partial T) / \Lambda$ は光ファイバの熱膨張係数に相当し、その値はおよそ $0.6 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。一方、右辺第1項は光ファイバのコア部分の屈折率の温度依存性であり、その値はおよそ $7.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ である。つまり、反射波長の温度依存性はコア部分の屈折率変化と熱膨張による格子間隔の変化の双方に依存するが、大部分は屈折率の温度変化に起因していることが分かる。

【0011】このような反射波長の変動を防止するための手段として、温度変化に応じた張力をFBGに印可し格子間隔を変化させることによって、屈折率変化に起因する成分を相殺する方法が知られている。

【0012】この方法の具体例としては、例えば熱膨張係数の小さい合金や石英ガラス等の材料と熱膨張係数の大きなアルミニウム等の金属とを組み合わせた温度補償用部材にFBGを固定する方法が提案されている。すなわち、図2に示すように、熱膨張係数の小さいインバー(商標)棒10の両端にそれぞれ熱膨張係数の比較的大きいアルミニウム製ブラケット11a、11bを取り付け、これらのアルミニウム製ブラケット11a、11bに、留め金12a、12bを用いてFBG13を所定の張力で引っ張った状態で固定するようにしている。この時、FBG13のグレーティング部分13aが2つの留め金12a、12bの中間にくるようにする。

【0013】この状態で周囲温度が上昇すると、アルミニウム製ブラケット11a、11bが伸張し、2つの留め金12a、12b間の距離が短縮するため、FBG13のグレーティング部分13aに印加されて

いる張力が減少する。一方、周囲温度が低下するとアルミニウム製ブラケット11a、11bが収縮し、2つの留め金12a、12b間の距離が増加するため、FBG13のグレーティング部分13aに印加されている張力が増加する。この様に、温度変化によってFBGにかかる張力を変化させることによってグレーティング部分の格子間隔を調節することができ、これによって反射中心波長の温度依存性を相殺することができる。

【0014】しかしながら、このような温度補償装置は、構造的に複雑になり、その取り扱いが難しいという問題がある。

【0015】そこで上記の問題を解消する方法として、WO97/28480には、図1に示すように、予め板状に成形した原ガラス体を熱処理することによって、内部にβ-石英固溶体を析出した負膨張の結晶化ガラス14を作製し、この結晶化ガラス14の上に錘15によって張力を付与した状態でFBG16を接着剤17で固定し、この張力を結晶化ガラス14の膨張収縮によって制御する方法が開示されている。尚、図1中、16aはグレーティング部分を示している。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】WO97/28480に開示された結晶化ガラスは、熱膨張係数は負に大きく、また単一部材で温度補償が行えるため構造的に簡単であるが、意図的に結晶粒界に空隙や亀裂を多数発生させているため、熱膨張のヒステリシスが大きいという問題がある。

【0017】熱膨張のヒステリシスとは、温度変化によって材料が膨張、収縮する際に、昇温過程の膨張挙動と降温過程のそれが一致しない現象を指すものであり、熱膨張のヒステリシスが大きい材料を温度補償用部材として使用しても、反射中心波長の温度依存性を正確に相殺することができない。

【0018】またWO97/28480には、結晶化ガラスの熱膨張のヒステリシスを小さくする目的で、400～800℃の温度範囲で加熱処理を繰り返して行うことが示されているが、このような熱処理は、生産性を大幅に低下させ、コストを上昇させるという問題がある。

【0019】本発明は、上記事情に鑑みなされたものであり、温度補償技術に必要な負の熱膨張係数を有し、しかも熱膨張のヒステリシスが小さく、低コストで生産が可能な結晶化ガラスを提供することを目的とする。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明の結晶化ガラスは、β-石英固溶体又はβ-ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出し、結晶化度が70質量%以上、結晶粒径が0.5μm以下であり、結晶粒界に実質的に空隙や亀裂が存在せず、-40℃～100℃の温度範囲における熱膨張係数が $-10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ よりも負に大きく、かつ、この温度範囲における熱膨張のヒステリシスが10ppm以下であることを特徴とする。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明の実施形態を明らかにするため、まずβ-石英固溶体又はβ-ユークリプタイト固溶体を析出し、負に大きな熱膨張係数を有する結晶化ガラスを得るための一般的原理を説明する。

【0022】この原理は、二つの原理に大別され、第一の原理は、熱膨張に異方性を有する結晶を析出させ、結晶粒界に多数の空隙や亀裂を生じさせることによって、正の熱膨張成分の寄与度を減少させることで負の熱膨張成分の寄与度を増大させ、全体として負の熱膨張を発現させるというものである。この場合、結晶粒界の空隙や亀裂は結晶粒界に働く熱応力によって形成され、結晶粒径がある程度大きくなければ十分な熱応力が発生しないため、空隙や亀裂が形成されず、負に大きな熱膨張係数を得ることはできない。この第一の原理で、十分な負の熱膨張係数を得るのに必要な結晶粒径は1μm以上と考えられる。この原理では、温度上昇や温度下降の過程で、微小な空隙や亀裂が再結合や再解離を起こすため、必然的に熱膨張挙動にヒステリシスが現れる。因みにWO97/28480に開示された結晶化ガラスは、この原理に基づくものである。

【0023】第二の原理は、ガラスマトリックス中に負の熱膨張係数を有する結晶を多量に析出させ、結晶のもつ熱膨張挙動を材料全体に反映させることである。この種の結晶化ガラスは、結晶粒界に空隙や亀裂を形成する必要がないため、熱膨張のヒステリシスが極めて小さいという利点があるが、ガラスマトリックス部分の正の熱膨張に打ち勝って全体として負の熱膨張を達成するためには、結晶の含有割合、すなわち結晶化度を高くする必要がある。結晶化ガラスの結晶化度を高めるためには、結晶化する時の熱処理温度(結晶化温度)を高めることが有効な方法の一つである。しかしながら、β-石英固溶体又はβ-ユークリプタイト固溶体は、ある温度を超えると正の熱膨張係数を有するβ-スポジューメン固溶体等に転移し始めるため、結晶化度を高くする目的で高

温で結晶化させても、大きな負の熱膨張係数を有する結晶化ガラスを得ることができない。

【0024】本発明者等は、上記した第二の原理に基づく結晶化ガラスの結晶化度や結晶の転移温度について種々の検討を重ねた結果、ガラス組成や結晶化温度を厳密に調整し、結晶粒径を一定値以下に制御することによって、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体から、 β -スポジュメン固溶体等への転移を防止できるという知見を得、本発明を提案するに至った。

【0025】すなわち本発明者等は、種々の光通信デバイスの温度補償を行うためには、 $-10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ よりも大きな負の熱膨張係数を有する材料が必要であり、そのような材料を結晶化ガラスで得るためには、主結晶として β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出し、その結晶化度を70質量%以上(好ましくは75質量%以上、より好ましくは80質量%以上)とする必要があることを見いだした。また結晶化ガラス中の結晶粒径を0.5 μm 以下(好ましくは0.2 μm 以下)に制御すると、 β -スポジュメン固溶体への転移温度を高めることができ、高い結晶化温度で熱処理しても、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体の結晶構造を保ったまま、70質量%以上の結晶化度を得ることができることを見いだした。尚、結晶粒径が0.5 μm 以下になると、 β -スポジュメン固溶体への転移温度が高くなる理由は定かでないが、結晶粒径が小さいほど、結晶粒界での結晶構成原子の再配列が起こりにくくなるからであろうと推測される。

【0026】また本発明の結晶化ガラスは、結晶粒径が0.5 μm 以下であり、結晶粒界に働く熱応力が小さくなり、実質的に結晶粒界に空隙や亀裂が発生しないため、 $-40^{\circ}\text{C} \sim 100^{\circ}\text{C}$ の温度範囲における熱膨張のヒステリシスを10ppm以下に制御することができる。

【0027】さらに本発明の結晶化ガラスは、結晶粒径が0.5 μm 以下であるため、透光性を有しており、具体的には、400 \sim 1700nmにおける、厚さ3mmでの光透過率が20%以上となり、接着樹脂を用いてデバイスを組み立てる際の接着状態が確認できるため好ましい。また光透過率が高いと、紫外線透過率も高くなるため、紫外線硬化性樹脂を用いてデバイスを組み立てることが可能となる。よって光透過率は、高いほど好ましく、30%以上とすることが望ましい。

【0028】また本発明の結晶化ガラスは、波長400 \sim 1700nmにおける、厚さ3mmでの光透過率が20%以上であるため、その光学特性を利用したデバイスにも適用できる。この場合には、結晶化ガラスの光路長の温度依存性 dS/dT が、 $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることが好ましい。ここで、Sは光路長、Tは温度を表す。すなわち近年、光路長が一定である光学デバイスの重要性が高まりつつあり、光路長の温度依存性 dS/dT の小さな透光性材料が必要とされているが、材料の dS/dT が $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であると、温度が変化する環境下においてもデバイスの特性が安定するからである。

【0029】この光路長の依存性について、以下詳細に説明する。

【0030】従来より、レーザー発振器などでは、その構造上、透光性材料以外の部分の光路長もデバイス特性に関与し、デバイスの光路長の温度依存性は、 $dS/dT = (dn/dT) + (n-1)\alpha$ の式で表される。尚、式中、nは屈折率、 dn/dT は屈折率の温度依存性、 α は熱膨張係数を示している。この式では、熱膨張係数の寄与度が小さいため、熱膨張係数が正に大きく、 dn/dT が負である性質の非晶質ガラスによって、 dS/dT を小さくすることが可能であった。

【0031】一方、本発明が対象としている光学デバイスでは、その構造上、透光性材料中のみでの光路長が問題となり、デバイスの光路長の温度依存性 dS/dT は、 $dS/dT = (dn/dT) + n\alpha$ の式で表される。この式においては、前述の式よりも、 dS/dT に対する熱膨張係数の影響が大きい。ため、従来の非晶質ガラスのように熱膨張係数の大きな材料では、 dS/dT を小さくすることは困難である。ところが、本発明の結晶化ガラスは、負の熱膨張係数を有するため、 dn/dT を適当な正の値にすることによって、 dS/dT を $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下にすることが可能となる。

【0032】本発明の結晶化ガラスは、質量%で、 SiO_2 60 \sim 72%、 Al_2O_3 18 \sim 26%、 Li_2O 3.8 \sim 6.5%、 ZrO_2 1.5 \sim 4.1%、 P_2O_5 0 \sim 4.5%を含有することが望ましいが、その理由は次のとおりである。

【0033】まず SiO_2 は、ガラスの網目を構成する主成分であると共に析出結晶の構成成分である。 SiO_2 が60%より少ないと、ガラスが不安定になると共に所望の結晶粒径を有する β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を主結晶として析出させることが困難となる。一方、72%より多くなると、ガラスの熔融が困難となる。 SiO_2 の好ましい範囲は、62 \sim 70%、より好ましい範囲は、63 \sim 69%である。

【0034】 Al_2O_3 も、ガラスの網目構成成分であると共に結晶構成成分である。 Al_2O_3 が18%より少ないと、所望の結晶を析出させることが困難となる。一方、26%より多くなると、ガラスが失透しやすくなる。 Al_2O_3 の好ましい範囲は、20～24%、より好ましい範囲は、20.5～23%である。

【0035】 Li_2O は、 β -石英固溶体結晶又は β -ユークリプタイト固溶体結晶の構成成分である。 Li_2O が3.8%より少ないと、結晶化度を70%以上にすることが困難となる。一方、6.5%より多くなると、ガラスが失透しやすくなると共に結晶粒径を0.5 μm 以下に制御することが困難となる。 Li_2O の好ましい範囲は、4～6%、より好ましい範囲は、4.2～5.7%である。

【0036】 ZrO_2 は、ガラス中に結晶核を形成する作用を有する成分である。 ZrO_2 が1.5%より少ないと、核形成作用が不十分となり、所望の粒径を有する結晶を均一に析出させることができなくなる。一方、4.1%より多くなると、ガラスの溶融が困難となり、失透が発生しやすくなるため好ましくない。 ZrO_2 の好ましい範囲は、1.8～3.8%、より好ましい範囲は、2～3.5%である。

【0037】 P_2O_5 は、核形成作用を促進すると共に、屈折率の温度依存性 dS/dT を小さくする効果があり、これによって光路長の温度依存性 dS/dT を小さくすることが可能となる。しかしながら4.5%より多くなると、ガラスの粘度が高くなり、溶融が困難となる。 P_2O_5 の好ましい範囲は、0～4%、より好ましい範囲は、0～3.5%である。

【0038】尚、本発明では、必要に応じて他の成分、例えば TiO_2 、 As_2O_3 、 B_2O_3 、 SnO_2 、 MgO 、 Na_2O 、 K_2O 、 BaO 、 ZnO 、 Sb_2O_3 、 CaO 、 SrO 等の成分を添加することが可能である。例えば、ガラスの溶融性を向上するため、 B_2O_3 を4%まで添加することができる。

【0039】ただし TiO_2 と As_2O_3 を添加する場合には、各々の添加量を1%以下に制御すべきである。

【0040】すなわち TiO_2 は、一般に核形成成分として用いられるが、 β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体から、 β -スポジューメン固溶体への転移を促進する作用を有する。そのため TiO_2 が1%より多くなると、 β -スポジューメン固溶体が析出しやすくなり、 $-10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の負の熱膨張係数が得られ難くなる。しかも短波長域での透光性が低下する。よって TiO_2 は、好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.7%以下に抑えるべきである。

【0041】 As_2O_3 は、一般にガラスの清澄剤として用いられているが、 TiO_2 と同様、結晶の転移を促進する作用を有する。そのため As_2O_3 が1%より多くなると、 β -スポジューメン固溶体が析出しやすくなり、結晶化度を70質量%以上にすることが困難で、 $-10 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ 以下の負の熱膨張係数が得られ難くなる。よって As_2O_3 は、好ましくは0.8%以下、より好ましくは0.6%以下に抑えるべきである。

【0042】以上のように本発明では、 As_2O_3 の使用量をできるだけ抑えるべきであるが、清澄性の低下を補う目的で SnO_2 を5%まで添加することができる。すなわち SnO_2 は、 As_2O_3 と同様、ガラスを清澄する作用を有するが、結晶の転移を促進する作用は殆ど見られないからである。さらに、 SnO_2 は核形成能も有している。

【0043】また本発明では、結晶性ガラスを880～1000 $^\circ\text{C}$ の結晶化温度で熱処理することが望ましい。すなわち結晶化温度が880 $^\circ\text{C}$ 未満では、主結晶として β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出させ、結晶化度を70質量%以上とすることが困難となり、1000 $^\circ\text{C}$ より高いと、 β -スポジューメン固溶体へ転移しやすくなるからである。

【0044】

【実施例】以下、本発明の結晶化ガラスを実施例に基づいて詳細に説明する。

【0045】表1、2は、本発明の結晶化ガラス(試料No. 1～8)と、比較例の結晶化ガラス(試料No. 9～12)を示すものである。

【0046】

【表1】

(質量%)

試料No. 組成	実 施 例					
	1	2	3	4	5	6
SiO ₂	68.6	68.6	67.3	67.3	66.8	66.8
Al ₂ O ₃	22.1	22.1	22.8	22.8	20.8	20.8
Li ₂ O	4.2	4.2	4.8	4.8	5.5	5.5
ZrO ₂	2.3	2.3	2.4	2.4	2.9	2.9
P ₂ O ₅	1.4	1.4	1.4	1.4	2.5	2.5
TiO ₂	0.5	0.5	—	—	—	—
As ₂ O ₃	0.3	0.3	—	—	—	—
SnO ₂	—	—	1.3	1.3	1.5	1.5
MgO	0.5	0.5	—	—	—	—
Na ₂ O	0.2	0.2	—	—	—	—
K ₂ O	0.1	0.1	—	—	—	—
結晶化温度 (℃)	880	925	880	925	880	925
β-spdへの転移	無し	無し	無し	無し	無し	無し
結晶粒径 (μm)	0.05	0.1	0.05	0.08	0.12	0.15
粒界空隙・亀裂の有無	無し	無し	無し	無し	無し	無し
結晶化度 (質量%)	77	85	80	90	87	93
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /℃) [-40~100℃]	-16	-18	-20	-25	-25	-32
ヒステリシス (ppm)	0	1	2	2	2	2
光透過率 (%) [400nm, 3mm]	88	85	60	55	57	55
光長長の温度依存性 (×10 ⁻⁶ /℃)	3	2	1.5	1	0.5	0.1

※ β-spd : β-スボジュメン固溶体

【0047】

【表2】

(質量%)

試料No. 組成	実施例		比較例			
	7	8	9	10	11	12
SiO ₂	66.3	68.3	69.4	69.4	66.5	46.2
Al ₂ O ₃	21.8	21.8	22.1	22.1	22.1	40.9
Li ₂ O	5.5	5.5	4.2	4.2	4.2	9.1
ZrO ₂	2.9	2.9	—	—	2.4	1.8
P ₂ O ₅	2.5	2.5	1.3	1.3	1.3	—
TiO ₂	0.5	0.5	—	—	2.1	2.0
As ₂ O ₃	—	—	1.2	1.2	1.4	—
SnO ₂	0.5	0.5	1.3	1.3	—	—
MgO	—	—	0.5	0.5	—	—
Na ₂ O	—	—	—	—	—	—
K ₂ O	—	—	—	—	—	—
結晶化温度 (°C)	880	925	880	925	925	1280
β-spdへの転移	無し	無し	無し	有り	有り	無し
結晶粒径 (μm)	0.1	0.12	0.8	1.2	1.0	1.5
粒界空隙・亀裂の有無	無し	無し	無し	無し	無し	有り
結晶化度 (質量%)	88	93	65	90	90	95
熱膨張係数 (×10 ⁻⁷ /°C) [-40~100°C]	-28	-33	-4	8	5	-40
ヒステリシス (ppm)	2	3	2	2	2	60
光透過率 (%) [400nm, 3mm]	70	65	86	0	0	0
光屈率の温度依存性 (×10 ⁻⁶ /°C)	0.3	0.1	7	測定 不可	測定 不可	測定 不可

※ β-spd : β-スポンジメニ固溶体

【0048】表1、2の各結晶化ガラスは、次のようにして調製した。

【0049】まず表中の各組成が得られるように原料を調合した後、白金るつぼに入れ、1580°Cで20時間溶融した。次いで、この溶融ガラスをカーボン板上に流し出してロール成形することによって、厚さ4mmのガラス板を成形し、室温まで徐冷した。

【0050】次に各ガラス板に対し、780°C、2時間の核形成処理を施した後、表中の結晶化温度で1時間の結晶化処理を施し、室温まで冷却させた。

【0051】こうして得られた各試料について、β-スポンジメニ固溶体への転移の有無、結晶粒径、

粒界での空隙および亀裂の有無、結晶化度、熱膨張係数、熱膨張のヒステリシス、400nmにおける光透過率、および光路長の温度依存性を評価した。

【0052】表から明らかなように、実施例であるNo. 1～8の各試料は、いずれも主結晶として β -石英固溶体又は β -ユークリプタイト固溶体を析出し、結晶粒径が0.15 μm 以下であり、粒界空隙や亀裂が無く、結晶化度が77質量%以上であった。また熱膨張係数が、 $-16 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ よりも負に大きく、熱膨張のヒステリシスも3ppm以下であった。さらに光透過率が55%以上であり、光路長の温度依存性(dS/dT)は、 $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であった。

【0053】一方、比較例であるNo. 9の試料は、結晶化度が65質量%と低いため、熱膨張係数が $-4 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ であり、温度補償用部材としては不適合であった。また光路長の温度依存性は、 $7 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ と大きかった。No. 10と11の各試料は、いずれも結晶粒径が1.0 μm 以上と大きいため、主結晶が β -スポジューメン固溶体に転移しており、熱膨張係数が正の値を示した。No. 12の試料は、負に大きな熱膨張係数を示すものの、粒界空隙を有するため、ヒステリシスが大きく、また光透過率が0%であった。さらにNo. 10～12の各試料は、いずれも不透明であり、また光路長の温度依存性を測定することができなかった。

【0054】尚、表中の β -スポジューメン固溶体への転移と結晶化度は、周知のX線回折法によって求め、結晶粒径と粒界空隙・亀裂の有無は、走査型電子顕微鏡を使用して調べた。また熱膨張係数とヒステリシスは、ディラトメーターを使用して測定した。さらに光透過率は、各試料の厚さを3mmとし、400nmにおける光透過率を分光光度計を使用して測定した。また光路長の温度依存性に関しては、波長1100～1700nmの範囲の光を用いた干渉光学系中の一方の光路中に試料を配置し、試料温度を変化させた時に観察された干渉縞の変化から求められた光路長の温度依存性の内、最も大きかった値によって評価した。

【0055】

【発明の効果】以上のように本発明の結晶化ガラスは、 $-10 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$ より負に大きな熱膨張係数を有し、しかも熱膨張のヒステリシスが10ppm以下と小さいため、特に光通信デバイスに用いられる温度補償用部材として好適である。

【0056】また光路長の温度依存性 dS/dT を $5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下に抑えることが可能であるため、光路長を一定に保つ必要のある各種デバイスにも適用できる。